

⑤1

Int. Cl.:

C 09 b, 29/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 a, 29/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 106 648

Aktenzeichen: P 21 06 648.8

Anmeldetag: 12. Februar 1971

Offenlegungstag: 24. August 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Wasserlösliche Azo- und Anthrachinonfarbstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,  
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Berner, Klaus, 6238 Hofheim;  
Hoyer, Ernst, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt;  
Sommer, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6240 Königstein

DT 2 106 648

BEST AVAILABLE COPY

• 8.72 209 835/1151

29/90

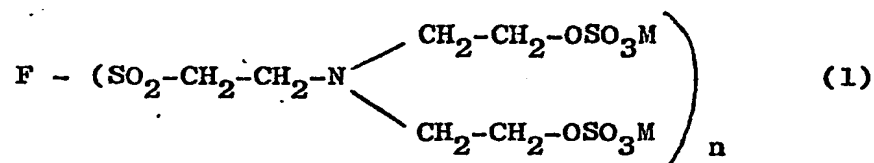
Aktenzeichen

- HOE 71 / F 050

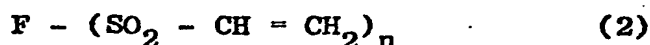
Datum: 10. Februar 1971 Dr. Mü/B

Wasserlösliche Azo- und Anthrachinonfarbstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, wasserlösliche Azo- und Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel (1)

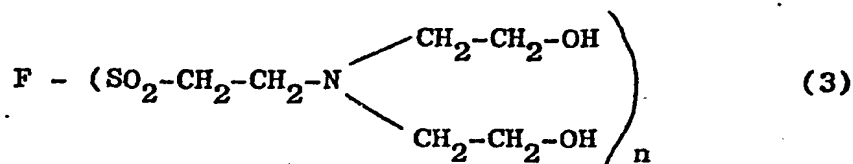


in welcher F den Rest eines Azo- oder Anthrachinonfarbstoffes bedeutet, der frei von wasserlöslichmachenden Gruppen, wie  $-SO_3M$ - und  $-COOM$ -Gruppen, ist - M bedeutet hierin ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-,  $1/2$  Magnesium- oder  $1/2$  Calciumatom oder die Ammoniumgruppe -, und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten, und Verfahren zu ihrer Herstellung, indem man Farbstoffe der allgemeinen Formel (2)



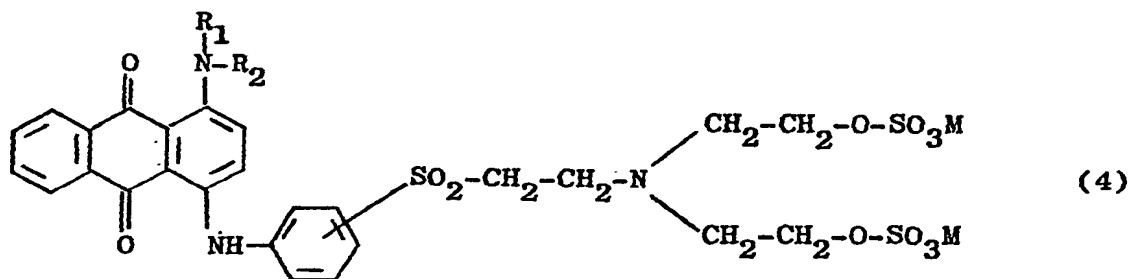
in welcher F und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben, durch Anlagerung von Diäthanolamin in an sich bekannter Weise in die entsprechenden  $\beta, \beta'$ -Dihydroxyäthyl- $\beta$ -aminoäthyl-sulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (3)

2106648



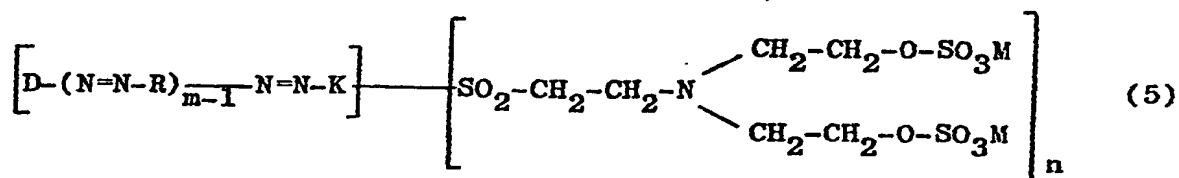
überführt und diese anschließend in an sich bekannter Weise in die entsprechenden Bisschwefelsäureester der vorstehend genannten allgemeinen Formel (1) umwandelt.

Sofern es sich bei den Farbstoffen der genannten allgemeinen Formel (1) um Anthrachinonfarbstoffe handelt, stellen die neuen Farbstoffe vorzugsweise Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel (4)



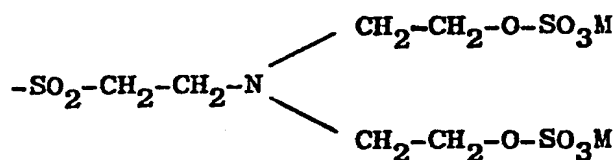
dar, in welcher  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoffatome oder niedere Alkylgruppen darstellen, und M die vorstehend genannte Bedeutung hat.

Sofern es sich bei den Farbstoffen der genannten allgemeinen Formel (1) um Azofarbstoffe handelt, stellen die neuen Farbstoffe vorzugsweise Mono- oder Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel (5)



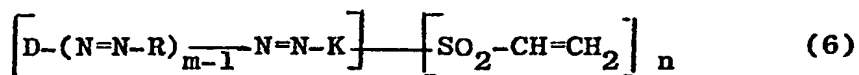
209835/1151

dar, in welcher D den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der heterocyclischen Reihe, beispielsweise einen Benzthiazolrest, wie eine gegebenenfalls durch nicht wasserlöslichmachende Gruppen substituierte 2-Benzthiazolylgruppe oder eine gegebenenfalls durch nicht wasserlöslichmachende Gruppen substituierte Isobenzthiazolylgruppe, K den Rest einer Azokomponente aus der Reihe der Phenole, Naphthole, primären, sekundären oder tertiären Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der enolisierbaren Verbindungen der aliphatischen Reihe, wie Arylessigsäurearylamide, beispielsweise Acetessigsäurephenylamid, das im Phenylrest durch Alkyl- und / oder Alkoxygruppen und / oder Halogenatome substituiert sein kann, oder heterocyclischen Reihe, wie Pyrazolone, beispielsweise 1-Phenyl-3-(niederes) alkyl-5-pyrazolone oder 1-Phenyl-3-carb (niederes) alkoxy-5-pyrazolone, die im 1-Phenylrest durch niedere Alkylgruppen und / oder Hydroxylgruppen und / oder Halogenatome, wie Chloratome, substituiert sein können, R eine gegebenenfalls substituierte Phenylen- oder Naphthylengruppe, M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe, m 1 oder 2 und n 1 oder 2 bedeuten, wobei die Komponenten D, K und R frei von wasserlöslichmachenden Gruppen, wie -COOM- und -SO<sub>3</sub>M-Gruppen, sind und die Seitenkette der Formel



an D oder an K oder - falls in der genannten Formel (5) n = 2 ist - gleichzeitig an D und K gebunden ist.

Die Mono- oder Disazofarbstoffe der vorstehend genannten Formel (5) können hergestellt werden, indem man Farbstoffe der allgemeinen Formel (6)

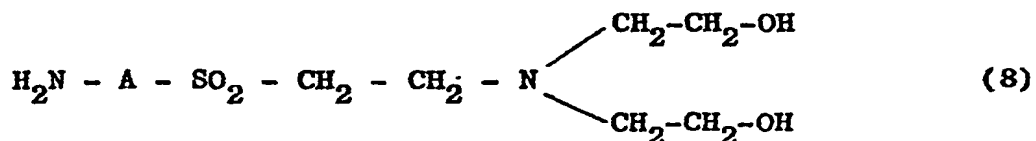


in welcher D, R, K, m und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben, durch Anlagerung von Diäthanolamin in die entsprechenden  $\beta', \beta'$ -Dihydroxyäthyl- $\beta$ -aminoäthyl-sulfonylverbindungen überführt und diese anschließend in die entsprechenden Bisschwefelsäureester umwandelt.

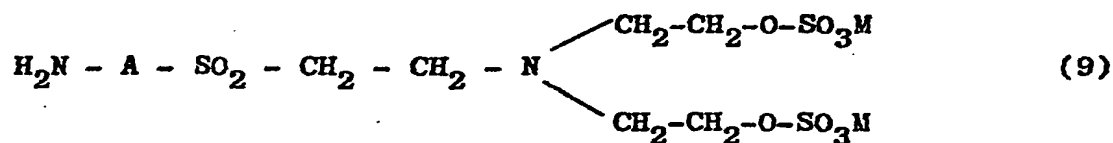
Eine Variante der Herstellung der neuen Farbstoffe der genannten Formel (1), soweit es sich um Azofarbstoffe handelt, besteht darin, dass man an 1 Mol diazotierbares aromatisches Amin der Formel (7)



in welcher A einen gegebenenfalls durch nicht wasserlöslich-machende Gruppen substituierten aromatischen Rest der Benzol-, Naphthalin- oder der heterocyclischen Reihe bedeutet, 1 Mol Diäthanolamin anlagert und die erhaltene Verbindung der Formel (8)



in den entsprechenden Bisschwefelsäureester der Formel (9)



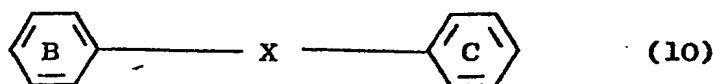
umwandelt, worin A und M die vorstehend genannten Bedeutungen haben, anschließend das primäre Amin des Bisschwefelsäureesters der Formel (9) nach üblichen Methoden diazotiert und mit einer Azokomponente der allgemeinen Formel

209835/1151

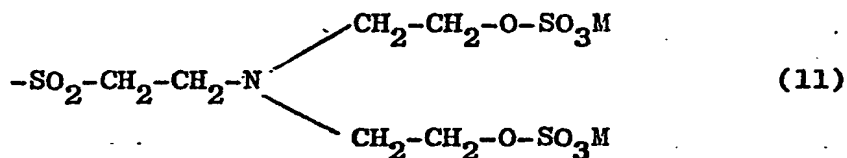
K - H

in welcher K die vorstehend genannte Bedeutung hat, kuppelt.

Der Rest A im aromatischen primären Amin der vorstehend genannten Formeln (7), (8) und (9) kann auch ein System aus zwei Benzolkernen, die durch ein Brückenglied X miteinander verbunden sind, der Formel (10)



darstellen, an dessen Ring B die primäre Aminogruppe gebunden ist und dessen Ring C die charakteristische Seitenkette der Formel (11)

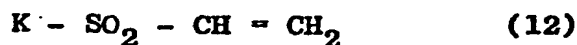


enthält. Als Brückenglied X kommt hierbei beispielsweise  $\text{-(CH}_2\text{)}_q\text{-}$ ,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-NH-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{-N-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-}$ ,  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-CO-NH-}$ ,  
Alkyl

$\text{-CO-N-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_q\text{-}$ ,  $\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_q\text{-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_q\text{-}$   
Alkyl

oder  $\text{-N=N-}$ , wobei Alkyl eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und q die Zahl 1 bis 4 bedeutet, in Frage. Die aromatischen Kerne B und C können noch weitere bei Azofarbstoffen übliche Substituenten, außer  $\text{-SO}_3\text{M-}$  und  $\text{-COOM-}$ Gruppen, enthalten.

Eine andere Variante für die Herstellung der neuen Farbstoffe der genannten Formel (1), soweit es sich um Azofarbstoffe handelt, besteht darin, dass eine Azokomponente der Formel (12)

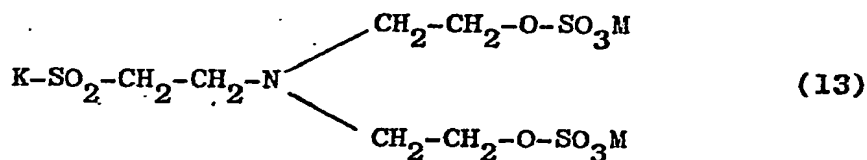


209835/1151

2106648

in welcher K die vorstehend genannte Bedeutung hat,

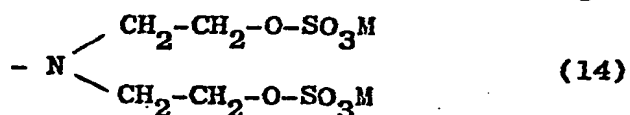
durch Anlagerung von Diäthanolamin und anschließende Veresterung in eine Verbindung der Formel (13)



in welcher K und M die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, umgewandelt wird, und die so erhaltene Verbindung mit einem diazotierten, gegebenenfalls durch nicht wasserlöslichmachende Gruppen substituierten aromatischen Amin der Benzol-, Naphthalin- oder der heterocyclischen Reihe zum entsprechenden Azofarbstoff vereinigt wird.

Eine weitere Variante für die Herstellung der neuen Farbstoffe der genannten allgemeinen Formel (1), sofern F den Rest eines Azofarbstoffs darstellt, und der genannten allgemeinen Formel (6) besteht darin, dass man an ein primäres Amin der genannten Formel (7) 1 Mol Diäthanolamin anlagert, das erhaltene Amin der genannten Formel (8) in den entsprechenden Bisschwefelsäureester der genannten Formel (9) umwandelt und anschließend das primäre Amin der genannten Formel (9) diazotiert und mit einer Azokomponente der genannten Formel (13), die ihrerseits durch Anlagerung von 1 Mol Äthanolamin an die Verbindung der genannten Formel (12) und anschließende Überführung in den Bisschwefelsäureester hergestellt worden war, kuppelt.

Bei der erfindungsgemäßen Einführung der Gruppe der Formel (14)



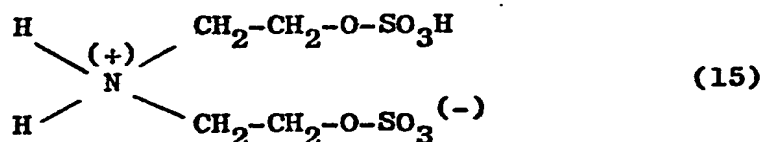
in welcher M die weiter obengenannte Bedeutung hat, in die Farbstoffe oder in deren Vorprodukte werden beispielsweise die Vinylsulfon-Verbindungen mit einer äquivalenten Menge von Diäthanolamin zusammengeschmolzen und die Schmelze in konzentrierte Schwefelsäure eingerührt. Die schwefelsaure Lösung des Esters wird dann auf Eis gegossen und die überschüssige Säure beispiels-

209835/1151

2106648

weise mit Natronlauge neutralisiert. Die Veresterung der Additionsverbindungen aus Vinylsulfonverbindungen und Diäthanolamin läßt sich auch in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe von  $\text{SO}_3$ -abgebenden Mitteln wie Amidosulfonsäure oder Chlorsulfonsäure durchführen. Zur Erzielung einer gut rührbaren Schmelze bei der Addition von Diäthanolamin an Vinylsulfon-Verbindungen kann auch ein Überschuß an Diäthanolamin eingesetzt werden.

Eine Abänderung der Verfahrensweisen zur Herstellung der neuen Farbstoffe der genannten Formel (1) besteht darin, dass man anstelle der aufeinanderfolgenden Anlagerung von Diäthanolamin und Veresterung zum Bisschwefelsäureester unmittelbar den Diäthanolamin-bisschwefelsäureester, dem in Form des inneren Salzes die Formel (15)



zukommt, anlagert.

Die erhaltenen Farbstoffe werden entweder durch Aussalzen oder durch Sprühtrocknung isoliert.

Die neuen Farbstoffe enthalten außer den reaktiven wasserlöslichmachenden Gruppen keine weiteren wasserlöslichmachenden Gruppen. Sie eignen sich einzeln oder in Mischung untereinander oder mit anderen Farbstoffen zum Färben und Bedrucken von synthetischen Fasermaterialien, wie Cellulosetriacetat-, Cellulose-2 1/2-acetat-, Polyamid- oder Polyurethanfasermaterialien, vor allem aber von Polyesterfasern, wie Polyäthylenterephthalatfasern. Ferner können die neuen Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenenthaltenden Fasermaterialien, wie Cellulosefasern und besonders Baumwolle, in Anwesenheit säurebindender Mittel und von natürlichen polyamidgruppenhaltigen Fasern, wie Wolle und Seide, verwendet werden.

209835/1151



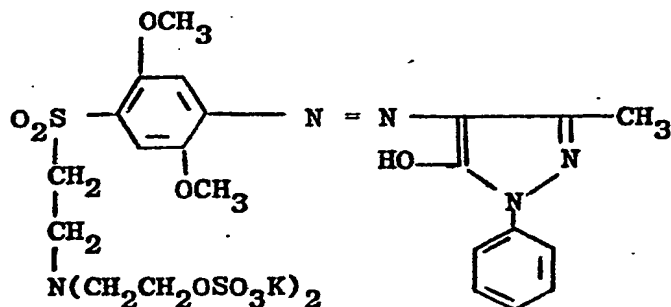
Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Wolle und Seide zeichnen sich durch sehr gute Egalität und ausgezeichnete Wasch- und Schweißechtheit bei beachtlichen übrigen Gebrauchs- und Fabrikationsechtheiten aus. Die Färbungen und Drucke auf Baumwolle zeichnen sich ebenso durch sehr gute Wasch- und Schweißechtheit aus. Die Färbungen und Drucke auf Polyamid, Polyester, 2 1/2-Acetat und Triacetat haben eine sehr gute Wasch- und Schweißechtheit.

Nach gewissen Verfahren ist es möglich, Mischgewebe aus beispielsweise Baumwolle und Polyesterfasern unter Verwendung ausgesuchter erfindungsgemäßer Farbstoffe in einem Arbeitsgang gleichzeitig zu färben. Die erhaltenen Färbungen haben eine sehr gute Wasch- und Schweißechtheit.

### Beispiel 1

24,3 Gewichtsteile 1-Amino-2,5-dimethoxy-benzol-4-vinylsulfon werden mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin 3 Stunden auf 100° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in 400 Volumenteilen Pyridin gelöst und auf 80° C erhitzt. Dann gibt man 77,6 Gewichtsteile Amidosulfonsäure zu und heizt noch 30 Minuten bei 100° bis 105° C. Anschließend werden unter vermindertem Druck etwa 250 Volumenteile Pyridin abdestilliert und 300 Volumenteile Wasser zum Rückstand gegeben. Mit etwa 150 Volumenteilen konzentrierter Salzsäure stellt man den pH-Wert 1 ein und fügt noch zusätzlich 20 Volumenteile konzentrierte Salzsäure zum Reaktionsgemisch. Bei 0° bis 5° C wird mit etwa 40 Volumenteilen 40%iger Natriumnitritlösung diazotiert und 2 Stunden nachgerührt.

17,4 Gewichtsteile 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden in 50 Volumenteilen 2n-Natronlauge und 50 Volumenteilen Wasser gelöst. Diese Lösung tropft man unter gutem Rühren in 100 Volumenteile Essigsäure ein. In diese Suspension der Azokomponente wird die oben erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes eingegossen. Die überschüssige Säure wird mit etwa 100 Gewichtsteilen Natriumacetat abgestumpft und die Farbstoffsuspension über Nacht gerührt. Dann stellt man den pH-Wert mit konzentrierter Salzsäure auf 1, rührt 1 Stunde nach und filtriert den Farbstoff ab. Der Nutschkuchen wird in 500 Volumenteilen Wasser angeschlämmt und mit Natriumbicarbonat auf pH 6 gestellt. Dann erhitzt man auf 50° C, salzt mit 200 Gewichtsteilen Kaliumchlorid aus und rührt bei Raumtemperatur über Nacht nach. Der ausgefallene Farbstoff, der der Formel

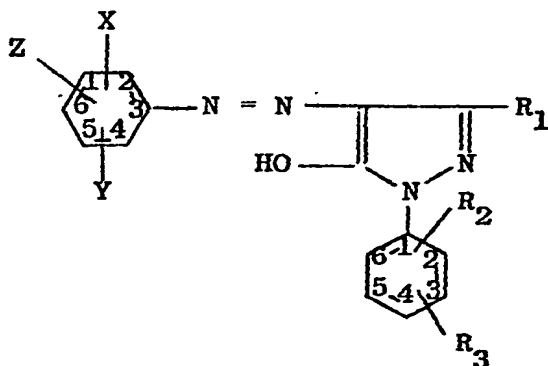


209835/1151

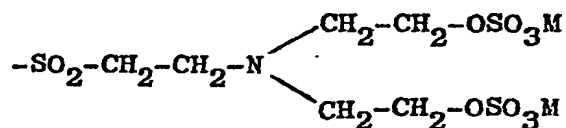
ORIGINAL INSPECTED

entspricht, wird abgesaugt und im Trockenschrank bei 60° C getrocknet. Man erhält 70 Gewichtsteile eines gelben Pulvers, das sich in der Wärme in Wasser löst, und auf Wolle kräftige gelbe Färbungen von guter Egalität und guten Naßechtheiten ergibt.

Die in der nachstehenden Tabelle 1 angeführten gelben Farbstoffe der allgemeinen Formel



in welcher Z die Gruppierung der Formel



und

M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-,  
1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom

bedeuten, werden nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 1

Bei- spiel	X	Y	Stellung von Z in bezug zur Azobridge	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Farbton
2	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff	gelb auf Wolle
3	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Hydroxy	gelb auf Wolle
4	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Chlor	gelb auf Wolle
5	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	2-Chlor	5-Chlor	grünstichiges Gelb auf Wolle
6	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Methyl	gelb auf Polyamid
7	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	2-Methyl	gelb auf Polyamid
8	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	2-Methyl	6-Chlor	grünstichiges Gelb auf Polyamid
9	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff	gelb auf Polyamid
10	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Hydroxy	gelb auf Baumwolle
11	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Chlor	gelb auf Baumwolle
12	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	2-Chlor	5-Chlor	grünstichiges Gelb auf Baumwolle
13	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Methyl	gelb auf Baumwolle
14	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	2-Methyl	6-Chlor	grünstichiges Gelb auf Baumwolle

2106648

209835/1151

Bei- X spiel	Y	Stellung von Z in bezug zur Azobrücke	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Farbton
15	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff	rotstichiges Gelb auf Baumwolle
16	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Hydroxy	rotstichiges Gelb auf Baumwolle
17	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Chlor	rotstichiges Gelb auf Triacetat
18	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	2-Chlor	5-Chlor	rotstichiges Gelb auf Triacetat
19	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Methyl	rotstichiges Gelb auf Triacetat
20	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	Wasserstoff	2-Methyl	rotstichiges Gelb auf 2 1/2 Acetat
21	2-Methoxy	Wasserstoff 5-Stellung	Methyl	6-Chlor	2-Methyl	rotstichiges Gelb auf 2 1/2 Acetat
22	2-Methoxy	Wasserstoff 4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff	gelb auf 2 1/2 Acetat
23	2-Methoxy	Wasserstoff 4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Hydroxy	gelb auf Seide
24	2-Methoxy	Wasserstoff 4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Chlor	gelb auf Seide
25	2-Methoxy	Wasserstoff 4-Stellung	Methyl	2-Chlor	5-Chlor	gelb auf Seide

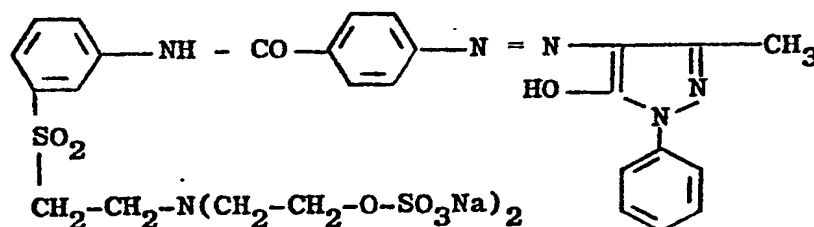
2106648

Bei- spiel	X	Y	Stellung von Z in bezug zur Azobrücke	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Farbton
26	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Methyl	gelb auf Polyester
27	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	2-Methyl	gelb auf Polyester
28	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	2-Methyl	6-Chlor	gelb auf Polyester
29	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff	gelb auf Polyester
30	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Hydroxy	gelb auf Polyester
31	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Chlor	gelb auf Polyester
32	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	2-Chlor	5-Chlor	gelb auf Polyester
33	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Methyl	gelb auf Wolle
34	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	2-Methyl	gelb auf Wolle
35	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methyl	2-Chlor	6-Methyl	gelb auf Wolle
36	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Wasserstoff	rotstichiges Gelb auf Wolle
37	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Hydroxy	rotstichiges Gelb auf Wolle
38	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	3-Chlor	rotstichiges Gelb auf Wolle
39	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	2-Chlor	5-Chlor	rotstichiges Gelb auf Wolle

Bei- spiel	X	Y	Stellung von Z in bezug zur Azobrücke	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Farbton
40	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	4-Methyl	rotstichiges Gelb auf Wolle
41	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff	2-Methyl	rotstichiges Gelb auf Wolle
42	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Methyl	2-Chlor	6-Methyl	rotstichiges Gelb auf Wolle
43	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Carbäthoxy	Wasserstoff	Wasserstoff	gelb auf Wolle
44	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Carbäthoxy	Wasserstoff	Wasserstoff	gelb auf Wolle

Beispiel 45

30,2 Gewichtsteile 1-(4'-Aminobenzoylamino)-benzol-3-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin umgesetzt, mit 77,6 Gewichtsteilen Amidosulfonsäure verestert und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazolösung wird gemäß Beispiel 1 mit einer Lösung von 17,4 Gewichtsteilen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon umgesetzt und der erhaltene Farbstoff abfiltriert und im Trockenschrank bei 60° C getrocknet. Man erhält 76 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel



der Wolle aus saurer oder neutraler Flotte in gelben Tönen von guter Licht-, Wasch- und Schweißechtheit färbt.

Zu ähnlichen gelben Farbstoffen kommt man, wenn man als Azokomponente anstelle von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon eines der folgenden Pyrazolonderivate einsetzt: 1-(3'-Hydroxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(3'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2',4'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(2'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon.

Zu ähnlichen gelben Farbstoffen kommt man ebenfalls, wenn man anstelle von 1-(4'-Aminobenzoylamino)-benzol-3-vinylsulfon eine der folgenden Verbindungen einsetzt: 1-(4'-Aminobenzoylamino)-benzol-4-vinylsulfon, 1-(3'-Aminobenzoylamino)-benzol-3-vinylsulfon, 1-Methoxy-2-(4'-aminobenzoylamino)-benzol-4-vinylsulfon, 1-(3'-Methoxy-4'-amino-benzoylamino)-benzol-3-vinylsulfon,

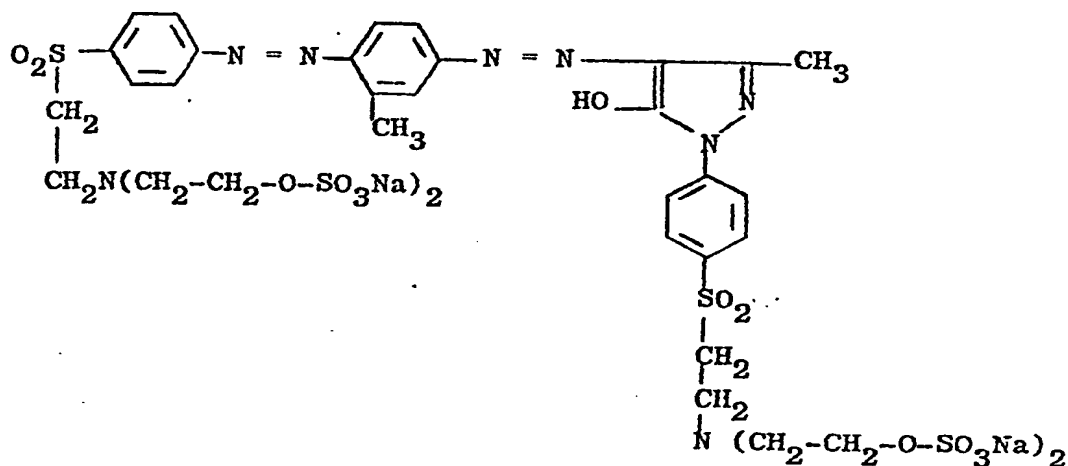


1-(3'-Methoxy-4'-amino-benzoylamino)-benzol-4-vinylsulfon,  
1-Methyl-2-(4'-aminobenzoylamino)-benzol-4-vinylsulfon,  
1-Methyl-2-(3'-methoxy-4'-amino-benzoylamino)-benzol-4-vinyl-  
sulfon oder 1-Methoxy-2-(3'-methoxy-4'-amino-benzoylamino)-benzol-  
4-vinylsulfon.

Beispiel 46

56,7 Gewichtsteile 2-Methyl-4-amino-4'-vinylsulfonyl-azobenzol  
werden gemäß Beispiel 1 mit Diäthanolamin umgesetzt, mit Amido-  
sulfonsäure verestert und diazotiert.

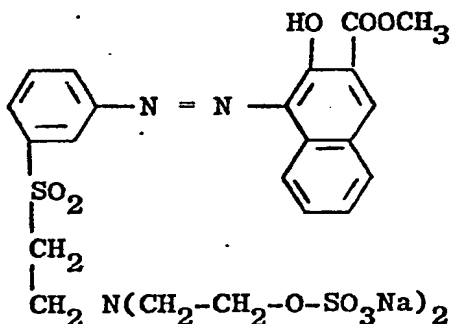
26,4 Gewichtsteile 1-(4'-Vinylsulfonylphenyl)-3-methyl-5-pyrazo-  
lon werden ebenfalls mit Diäthanolamin umgesetzt und mit Amido-  
sulfonsäure verestert und bei pH 7 - 8 mit der erhaltenen Diazo-  
lösung vereinigt. Der dabei gebildete Farbstoff der Formel



wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 125 Gewichtsteile  
eines braunen Pulvers, das auf Seide gelbe Färbungen von guter  
Egalität und guten Naßeichtheiten ergibt.

18,3 Gewichtsteile 1-Amino-benzol-3-vinylsulfon werden mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin 3 Stunden auf 100° C erhitzt. Die Schmelze wird unter gutem Rühren bis 35° C in 100 Volumenteile konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Man rührt über Nacht, gibt auf Eis und stumpt etwa 2/3 der überschüssigen Schwefelsäure durch Zutropfen von Natronlauge bei einer Temperatur von 0° - 5° C ab. Anschließend wird bei 0° - 5° C mit 15 Volumenteilen 40%iger Natriumnitritlösung diazotiert und eine Stunde nachgerührt.

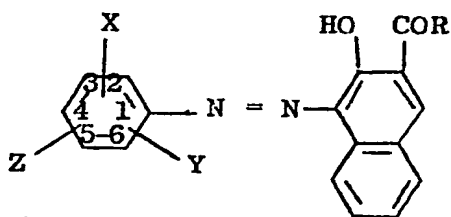
20,2 Gewichtsteile 2-Hydroxy-3-naphthoesäure-methylester werden in 200 Volumenteilen Methanol gelöst und in ein Gemisch von 2 000 Volumenteilen Wasser und 400 Volumenteilen Pyridin eingetropft. In die so erhaltene Suspension der Azokomponente wird die Diazolösung eingetropft. Wenn die Kupplung beendet ist, wird mit 5n-Salzsäure auf pH 2 gestellt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird filtriert und getrocknet. Gewonnen werden 78 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel



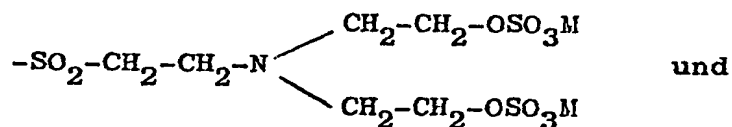
in Form eines fast schwarzen Pulvers, der auf Polyesterfasern klare, leuchtend orange Färbungen von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten ergibt.

2106648

Die in der nachstehenden Tabelle 2 angeführten Farbstoffe der allgemeinen Formel



in welcher Z die Gruppierung der Formel



M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe bedeutet, werden gemäß Beispiel 47 hergestellt:

209835/1151

Tabelle 2

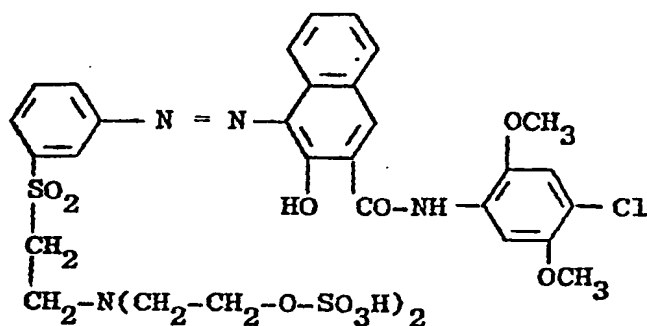
Bei- spiel	X	Y	Stellung von Z in bezug zur Azobrücke	R	Farbton
48	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Äthoxy	gelbstichiges Rot auf Polyester
49	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	$\beta$ -Hydroxy- äthoxy	gelbstichiges Rot auf Polyester
50	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Methoxy	gelbstichiges Rot auf Polyester
51	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	Äthoxy	gelbstichiges Rot auf Polyester
52	Wasserstoff	Wasserstoff	4-Stellung	$\beta$ -Hydroxy- äthoxy	gelbstichiges Rot auf Polyester
53	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	Methoxy	blautichiges Rot auf Polyester
54	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	Äthoxy	blautichiges Rot auf Polyester
55	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	$\beta$ -Hydroxy- äthoxy	blautichiges Rot auf Wolle
56	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Methoxy	blautichiges Rot auf Wolle
57	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Äthoxy	blautichiges Rot auf Wolle
58	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	$\beta$ -Hydroxy- äthoxy	blautichiges Rot auf Wolle
59	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	$\beta$ -Hydroxy- äthyl-amino	blautichiges Rot auf Wolle
60	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Di-( $\beta$ -Hydroxy- äthyl)-amino	blautichiges Rot auf Wolle

Beispiel 61

20

28,8 Gewichtsteile 3-( $\beta$ , $\beta$ '-Dihydroxyäthyl- $\beta$ -aminoäthyl-sulfonyl)-anilin werden in 150 Volumenteilen 2n-Salzsäure und 150 Volumenteilen Wasser bei 0°- 5° C diazotiert.

35,8 Gewichtsteile 5-Chlor-2-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamino)-1,4-dimethoxybenzol werden in 300 Volumenteilen Wasser und 50 Volumenteilen 2n-Natronlauge in der Hitze gelöst und mit Tierkohle und Kieselgur geklärt. In diese Lösung der Azokomponente werden gleichzeitig die wie vorstehend beschrieben erhaltene Diazolösung und 2n-Natronlauge so eingetropft, dass der pH-Wert des Reaktionsgemisches zwischen 11 und 12 pendelt. Wenn die Kupplung beendet ist, stellt man mit 5n-Salzsäure auf pH 7 und rührt über Nacht. Der ausgefallene Dihydroxyäthylfarbstoff wird abgesaugt und getrocknet. Die gesamte Menge des trockenen Dihydroxyäthylfarbstoffes wird dann bei 35° C in 200 Volumenteile konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, über Nacht gerührt und am nächsten Morgen auf Eis getropft. Der abgeschiedene Farbstoff wird filtriert, wieder mit Wasser angeschlämmt und mit Soda gelöst. Nach dem Filtrieren wird der Farbstoff durch Eintropfen von 5n-Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 54 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel



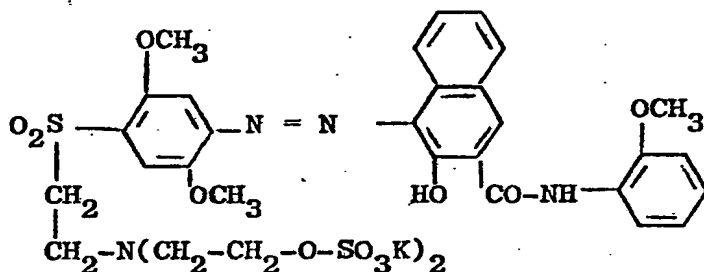
der auf Polyamidfasern blaustichig rote Färbungen von guter Egalität und guten Naßechtheiten gibt.

Beispiel 62

24

24,3 Gewichtsteile 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-vinylsulfon werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Diäthanolamin und Amidosulfonsäure umgesetzt und mit Natriumnitritlösung diazotiert.

29,3 Gewichtsteile N-2-(2'-Hydroxy-3'-naphthoyl-amino)-2-amino-1-methoxy-benzol werden in 60 Volumenteilen 2n-Natronlauge und 240 Volumenteilen Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen in 200 Volumenteile 2n-Essigsäure eingetropft. In diese Suspension der Azokomponente werden gleichzeitig die wie vorstehend beschriebene erhaltene Diazolösung und 2n-Natronlauge so eingetropft, dass sich der pH-Wert zwischen 7 - 8 einpendelt. Der gallertartig gefallene Farbstoff wird auf 50° C erwärmt und mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Beim Nachrühren scheidet sich der rote Farbstoff in gut filtrierbarer Form ab. Er wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 85 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel



Der trockene Farbstoff, der als dunkelbraunes Pulver anfällt, ergibt auf Cellulosetriacetatfasern blaustichig rote Färbungen von guter Egalität und guten Wasch- und Schweißechtheiten.

Beispiel 63

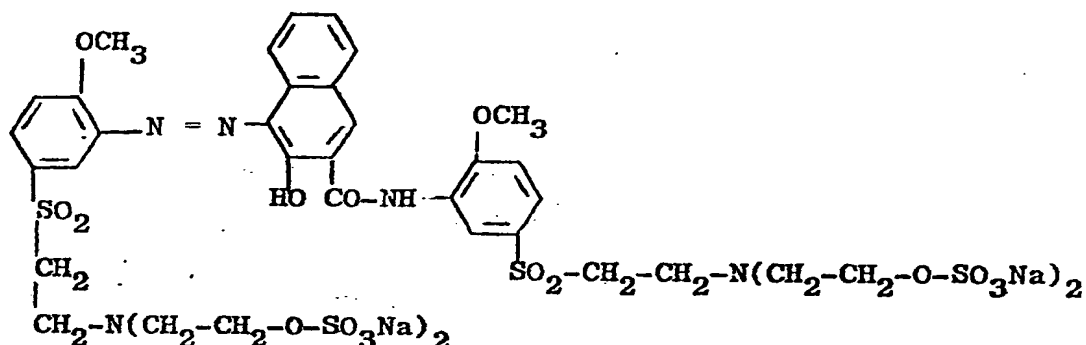
21,3 Gewichtsteile 1-Amino-2-methoxy-benzol-5-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin umgesetzt und mit 77,6 Gewichtsteilen Amidosulfonsäure verestert. Anschließend wird mit Natriumnitritlösung diazotiert.

38,3 Gewichtsteile N-2-(2'-Hydroxy-3'-naphthoyl-amino)-2-amino-1-methoxy-benzol-4-vinylsulfon werden mit Diäthanolamin und Amidosulfonsäure umgesetzt, mit 2n-Natronlauge auf pH-Wert 8 gestellt und mit der wie vorstehend beschrieben hergestellten Diazolösung vereinigt. Durch Aussalzen erhält man eine Suspension

2106648<sup>- 22 -</sup>

22

des Farbstoffes, die abgesaugt und getrocknet wird. Man erhält 74 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel

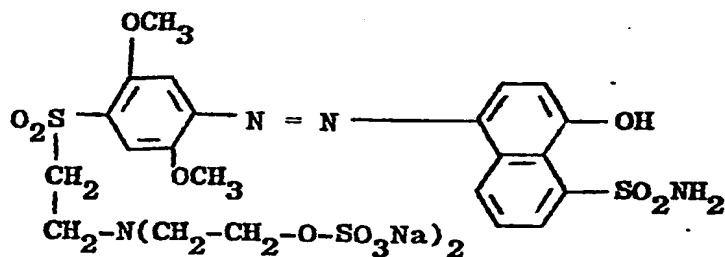


in Form eines trockenen Pulvers, der auf Wolle rote Färbungen von guter Egalität und guten Naßechtheiten ergibt.

#### Beispiel 64

24,3 Gewichtsteile 1-Amino-2,5-dimethoxy-benzol-4-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit Diäthanolamin und Amidosulfonsäure umgesetzt und mit Natriumnitritlösung diazotiert.

22,3 Gewichtsteile 1-Hydroxy-naphthalin-8-sulfonamid werden in 60 Volumenteilen 2n-Natronlauge und 240 Volumenteilen Wasser heiß gelöst. Die abgekühlte Lösung der Azokomponente wird im Stutzen vorgelegt. Dann werden die Diazolösung und 2n-Natronlauge gleichzeitig so zugetropft, dass sich der pH-Wert auf 7 - 8 einpendelt. Die Farbstofflösung wird geklärt und sprühgetrocknet. Man erhält 82 Gewichtsteile des trockenen Farbstoffs der Formel



209835/1151

2106648 23

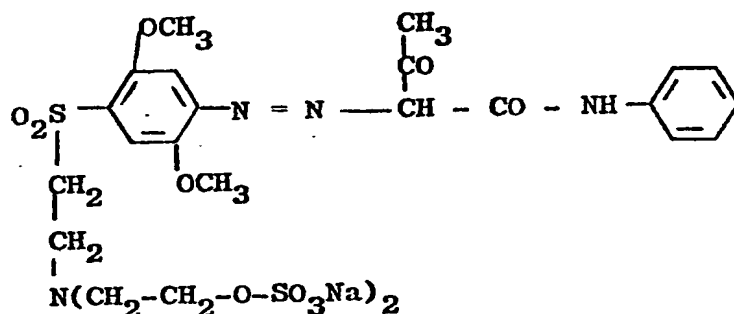
23

in Form eines braunen Pulvers, der auf Baumwolle rote Färbungen von guten Wasch- und Schweißechtheiten ergibt.

#### Beispiel 65

24,3 Gewichtsteile 1-Amino-2,5-dimethoxy-benzol-4-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit Diäthanolamin und Amidosulfonsäure umgesetzt und mit Natriumnitritlösung diazotiert.

16,1 Gewichtsteile Acetessigsäure-anilid werden in 150 Volumenteilen Wasser und 10 Gewichtsteilen Natriumbicarbonat gelöst und in einem Stutzen vorgelegt. Bei einem pH-Wert von 7 - 8 wird die wie vorstehend beschrieben hergestellte Diazolösung bei Raumtemperatur zugetropft. Dann wird die Farbstofflösung auf 50° C erwärmt und mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoffniederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 58 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel



in Form eines gelben Pulvers, der auf Wolle gelbe Färbungen von guten Wasch- und Schweißechtheiten ergibt.

Zu ähnlichen gelben Farbstoffen gelangt man, wenn man statt Acetessigsäure-anilid N-Acetoacetyl-2-amino-toluol, N-Acetoacetyl-2-amino-1,3-xylol, N-Acetoacetyl-2-aminoanisol oder N-Acetoacetyl-2-chlor-anilin einsetzt.

209835/1151

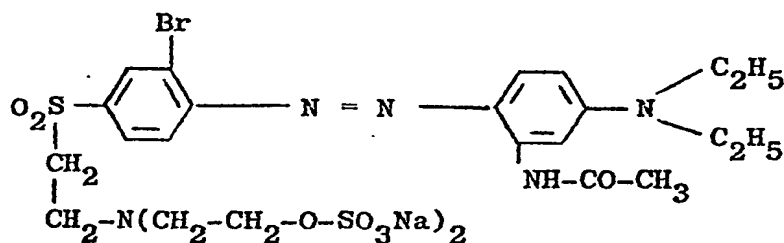


Beispiel 66

24

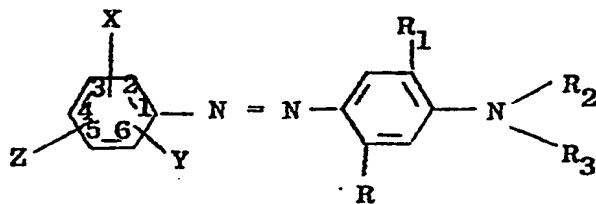
26,2 Gewichtsteile 1-Amino-2-brom-benzol-4-vinylsulfon werden mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin 3 Stunden auf 100° C erhitzt. Das Additionsprodukt wird gemäß Beispiel 1 mit 77,6 Gewichtsteilen Amidosulfonsäure verestert und bei 0° bis 5° C mit 40 Volumenteilen 40%iger Natriumnitritlösung diazotiert.

20,6 Gewichtsteile 3-Diäthylamino-acetanilid werden in 200 Volumenteilen 2n-Salzsäure gelöst und mit Kieselgur und Tierkohle geklärt. Unter gutem Rühren wird die Diazosuspension in die geklärte Lösung der Azokomponente gegossen und mit 200 Gewichtsteilen Natriumacetat auf pH 3,5 abgestumpft. Dabei fällt der Farbstoff in einer schwer filtrierbaren Form an. Nach Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit wird in frischem Wasser mit Natriumbicarbonat bei 50° C gelöst, ausgesalzen und abgesaugt. Nach dem Trocknen erhält man 57 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel

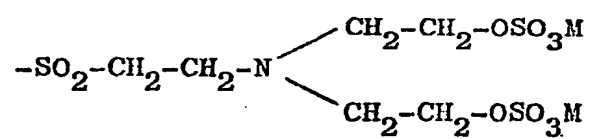


in Form eines schwarzen Pulvers, der aus saurem oder neutralem Bad auf Wolle rote Färbungen von guter Egalität und guten Naßeichtheiten ergibt.

Die in der nachstehenden Tabelle 3 angeführten Farbstoffe der allgemeinen Formel



in welcher Z die Gruppierung der Formel



und

M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe darstellt, werden wie in Beispiel 66 beschrieben hergestellt:

209835/1151

Tabelle 3

Bei- spiel	X	Y	Stellung von Z in bezug zur Azobrinke	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Farbton
67	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Wasserstoff	Wasserstoff	Methyl	gelb auf Baumwolle
68	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Methyl	gelb auf Baumwolle
69	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Wasserstoff	Wasserstoff	Äthyl	gelb auf Baumwolle
70	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	β-Hydroxy- äthyl	gelb auf Baumwolle
71	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Acetyl- amino	Wasserstoff	β-Hydroxy- äthyl	gelb auf Baumwolle
72	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Acetyl- amino	Wasserstoff	Methyl	orange auf Wolle
73	Wasserstoff	Wasserstoff	3-Stellung	Methyl	Wasserstoff	Äthyl	orange auf Wolle
74	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Acetyl-amino	Wasserstoff	β-Cyan- äthyl	gelb auf Wolle
75	2-Methoxy	5-Methoxy	4-Stellung	Acetyl-amino	Wasserstoff	Methyl	rot auf Wolle
76	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Acetyl-amino	Wasserstoff	Äthyl	rot auf Seide
				Acetyl-amino	Wasserstoff	Methyl	rot auf Seide

209835/1151

26  
21063648

Bei- X Y Stellung von R R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> Farbton  
 spiel  
 Azobrücke

77	2-Methoxy	5-Methyl	4-Stellung	Acetylamino	Wasserstoff Äthyl	Äthyl	rot auf Seide
78	2-Methoxy	Wasserstoff	5-Stellung	Acetylamino	Wasserstoff Methyl	Methyl	orange auf Seide
79	2-Methoxy	Wasserstoff	5-Stellung	Acetylamino	Wasserstoff Äthyl	Äthyl	orange auf Polyester
80	2-Methoxy	Wasserstoff	5-Stellung	Methyl	Wasserstoff $\beta$ -Hydroxy- äthyl	$\beta$ -Cyan- äthyl	orange auf Polyester
81	2-Chlor	Wasserstoff	5-Stellung	Acetyl- amino	Wasserstoff Methyl	Methyl	orange auf Polyester
82	2-Chlor	Wasserstoff	5-Stellung	Acetyl- amino	Wasserstoff Äthyl	Äthyl	orange auf Polyester
83	2-Chlor	Wasserstoff	5-Stellung	Methyl	Wasserstoff $\beta$ -Hydroxy- äthyl	$\beta$ -Cyan- äthyl	orange auf Polyester
84	2-Nitro	Wasserstoff	4-Stellung	Methyl	Wasserstoff $\beta$ -Acetoxy- äthyl	$\beta$ -Cyan- äthyl	rot auf Polyester
85	2-Brom	Wasserstoff	4-Stellung	Acetylamino	Wasserstoff Methyl	Methyl	rot auf Wolle

209835/1151

27  
 2106648

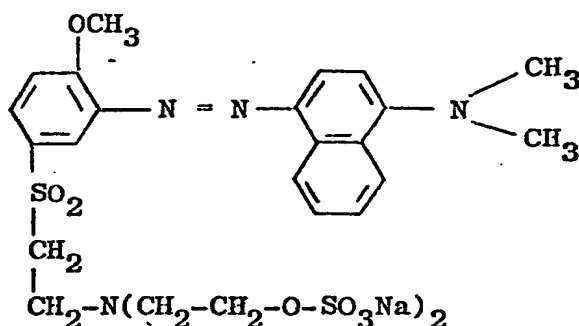
Bei- spiel	X	Y	Stellung von R Z in bezug zur Azobrücke	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Farbton
86	2-Chlor	6-Chlor	4-Stellung	Acetylamino	Wasserstoff	Methyl	rot auf Wolle
87	2-Chlor	6-Chlor	4-Stellung	Acetylamino	Wasserstoff	Äthyl	rot auf Wolle
88	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	Acetylamino	$\beta$ -Hydroxy- äthoxy	Äthyl	blau auf Wolle
89	2-Methoxy	Wasserstoff	4-Stellung	$\beta$ -Hydroxy- propionyl- amino	$\beta$ -Hydroxy- äthoxy	Äthyl	blau auf Wolle

Beispiel 90

29

21,3 Gewichtsteile 1-Amino-2-methoxy-benzol-5-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin umgesetzt und mit 77,6 Gewichtsteilen Amidosulfonsäure verestert. Anschließend wird mit Natriumnitritlösung diazotiert.

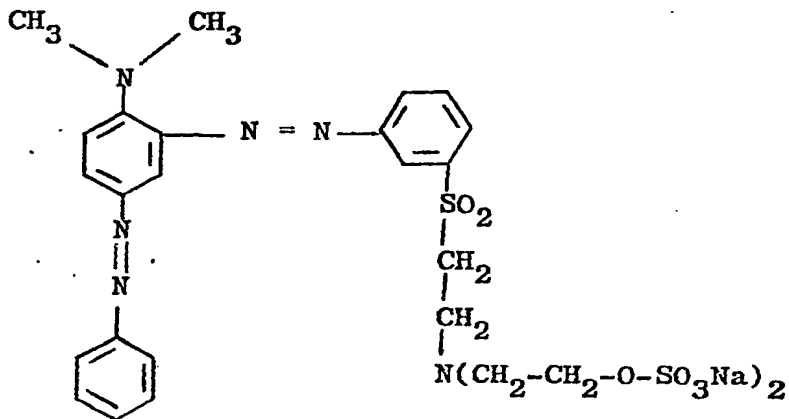
17,1 Gewichtsteile 1-Dimethylamino-naphthalin werden in 200 Volumenteilen 2n-Salzsäure gelöst und mit der wie vorstehend beschrieben hergestellten Diazolösung vereinigt. Nach Abstumpfen, Aussalzen, Absaugen und Trocknen erhält man 56 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel



in Form eines braunen Pulvers, der auf Wolle rote Färbungen von guten Naßechtheiten ergibt.

Beispiel 91

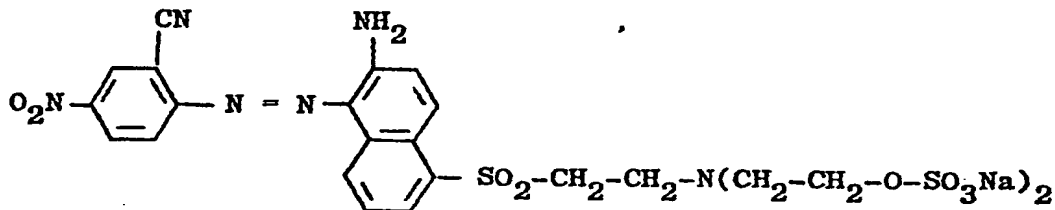
18,3 Gewichtsteile 1-Amino-benzol-3-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit Diäthanolamin und Amidosulfonsäure umgesetzt und diazotiert. 22,5 Gewichtsteile 4-Dimethylamino-azobenzol werden in 200 Volumenteilen 2n-Salzsäure gelöst. Die Diazolösung wird in die so erhaltene Lösung eingegossen. Durch Zugabe von Natriumacetat wird abgestumpft und der ausgefallene Farbstoff abfiltriert. Nach dem Trocknen erhält man 47 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel



in Form eines gelben Pulvers, der auf Polyesterfasern kräftige gelbe Färbungen von guter Egalität und guten Wasch- und Schweißechtheiten ergibt.

#### Beispiel 92

17,5 Gewichtsteile 2-Cyan-4-nitro-anilin werden in 50 Volumenteilen Essigsäure und 50 Volumenteilen Propionsäure bei 10° bis 15° C mit 32 Gewichtsteilen 40%iger Nitrosylschwefelsäure diazotiert. 23,3 Gewichtsteile 2-Amino-naphthalin-5-vinylsulfon werden mit 10,5 Gewichtsteilen Diäthanolamin drei Stunden auf 100° C erhitzt und das Additionsprodukt mit 77,6 Gewichtsteilen Amidosulfonsäure verestert. Die Diazolösung wird in die so erhaltene Lösung der Azokomponente eingetropft. Anschließend verdünnt man mit Eiswasser. Die ausgefallene Suspension wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält 35 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel

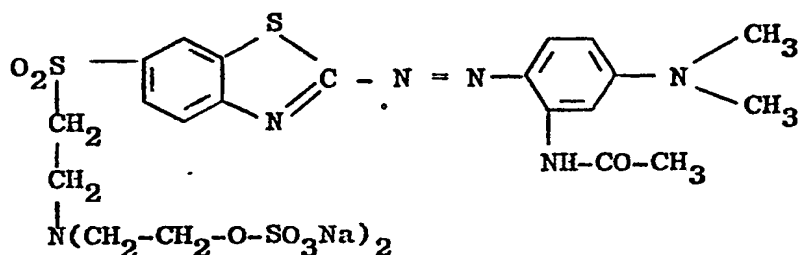


in Form eines schwarzen Pulvers, der auf Polyesterfasern rote Färbungen von guten Wasch- und Schweißechtheiten ergibt.

### Beispiel 93

24,0 Gewichtsteile 2-Amino-benzthiazol-6-vinylsulfon werden gemäß Beispiel 1 mit Diäthanolamin und Amidosulfonsäure umgesetzt und diazotiert.

17,8 Gewichtsteile 3-Dimethylamino-acetanilid werden in 200 Volumenteilen 2n-Salzsäure gelöst. In diese Lösung der Azokomponente gießt man die Lösung der Diazoverbindung ein, stumpft mit Natriumacetat ab und isoliert den abgeschiedenen Farbstoff durch Filtrieren. Nach dem Trocknen erhält man 45 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel



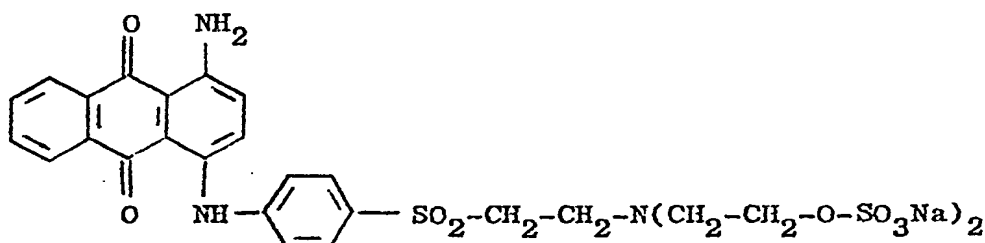
in Form eines braunen Pulvers, der auf Polyamidfasern rote Färbungen von guter Egalität und guten Naßechtheiten ergibt.

### Beispiel 94

40,4 Gewichtsteile 1-Amino-4-(4'-vinylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon werden in 120 Gewichtsteilen Diäthanolamin drei Stunden bei 100° C erhitzt und die warme Schmelze dann in ein Gemisch von 1000 Gewichtsteilen Eis und 1000 Volumenteilen Wasser eingerührt. Das zäh ausgefallene Additionsprodukt kristallisiert nach längerem Rühren durch, wird abgetrennt und getrocknet. Dann löst man das Produkt in 400 Volumenteilen Pyridin, erhitzt auf 80° C und trägt 77,6 Gewichtsteile Amidosulfonsäure ein. Man erwärmt dann noch zusätzlich 30 Minuten auf 100 bis 105° C, destilliert etwa 200 Volumenteile Pyridin ab und gibt 400 Volumen-



teile Wasser zum Reaktionsgemisch. Dann gießt man unter gutem Rühren in 2000 Volumenteile Eiswasser ein und stellt mit 5n-Salzsäure auf pH 1. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgetrennt, in 1000 Volumenteilen frischem Wasser aufgenommen und unter Erwärmen auf 50° C mit Natriumbicarbonat gelöst (pH-Wert etwa 8). Nach dem Klären wird die Farbstofflösung sprühgetrocknet. Man erhält 48 Gewichtsteile eines blauen Pulvers, das dem Farbstoff der Formel

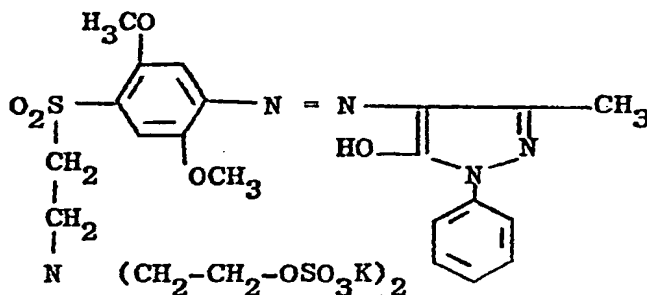


entspricht, und auf Baumwolle-Polyester-Mischgewebe blaue Färbungen von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten ergibt.

Zu ähnlichen Farbstoffen gelangt man, wenn man 1-Amino-4-(3'-vinylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon oder 1-Methylamino-4-(4'-vinylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon als Ausgangsprodukt einsetzt.

#### Beispiel 95

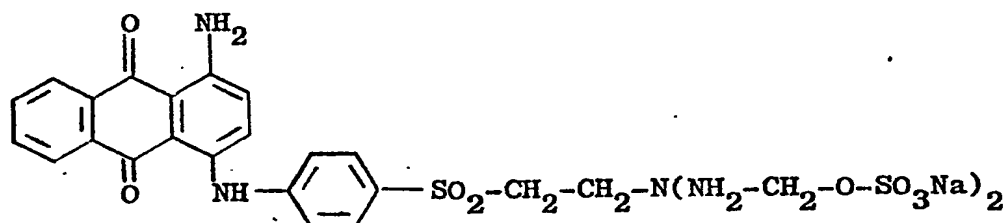
100 Gewichtsteile Wollgewebe werden bei 40° C in 5000 Volumenteilen einer Flotte behandelt, die 1 Gewichtsteil des Farbstoffes der Konstitution



5 Gewichtsteile Mononatriumphosphat und 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid enthält und die mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6 gestellt wird. Dann wird das Färbebad in 30 - 45 Minuten zum Kochen erhitzt und eine Stunde gekocht. Man erhält eine gelbe Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 96

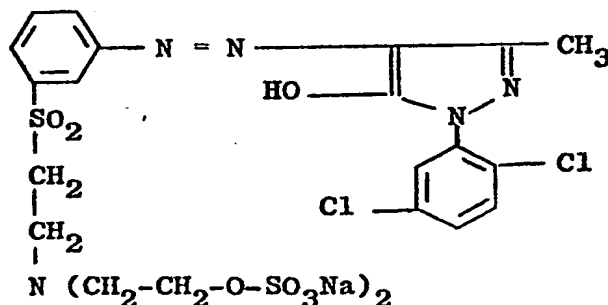
100 Gewichtsteile entbastete Naturseide werden in 5000 Volumenteilen einer Flotte behandelt, die mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt wird, und die einen Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution



enthält. Nachdem das Färbebad auf Kochtemperatur erhitzt wurde, wird die Ware 1 Stunde kochend gefärbt. Man erhält eine blaue Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 97

100 Gewichtsteile Polyamidgarn werden in 5000 Volumenteilen einer Flotte behandelt, die einen Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution

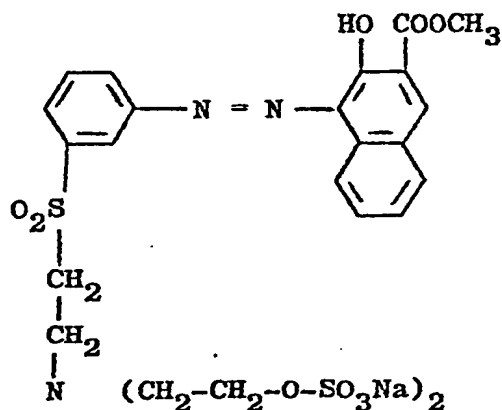


2106648

enthält und die auf einen pH von 5 - 6 eingestellt worden ist. Nachdem das Färbebad auf Kochtemperatur erhitzt wurde, wird die Ware eine Stunde kochend gefärbt. Man erhält eine grünstichig gelbe Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 98

100 Gewichtsteile Wollgarn werden bei 40° C in 5000 Volumenteilen einer Flotte behandelt, die 1 Gewichtsteil des Farbstoffes der Konstitution

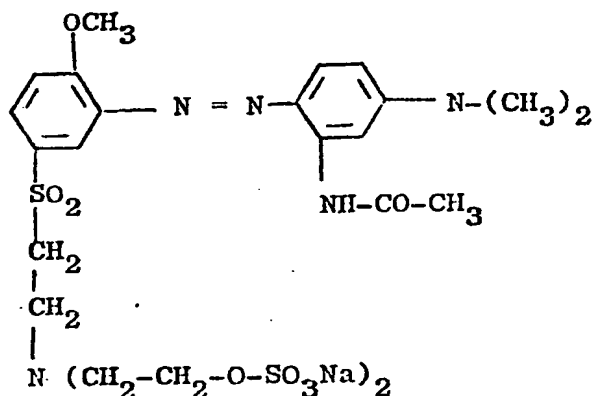


enthält und die mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt wird. Nachdem das Färbebad in 30 - 45 Minuten auf Kochtemperatur erhitzt wurde, wird die Ware eine Stunde kochend gefärbt. Man erhält eine orange Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 99

100 Gewichtsteile Polyamidgewebe werden in 5000 Volumenteilen einer Flotte behandelt, die 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid, 5 Gewichtsteile Mononatriumphosphat und 1 Gewichtsteil des Farbstoffes der Konstitution

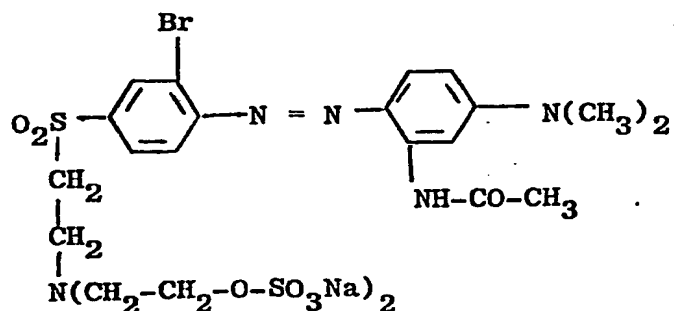
209835/1151



enthält und die mit Essigsäure auf den pH-Wert 6 eingestellt wird. Nachdem das Färbebad in 30 - 45 Minuten auf Kochtemperatur erhitzt wurde, wird die Ware 1 Stunde kochend gefärbt. Man erhält eine Orangefärbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 100

100 Gewichtsteile gechlortes Wollgewebe werden bei 40° C in 5000 Volumenteilen einer wäßrigen Flotte behandelt, die 1 Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution



5 Gewichtsteile Mononatriumphosphat, 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid enthält und die mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt wird. Nachdem das Färbebad auf Kochtemperatur erhitzt wurde, wird die Ware 1 Stunde kochend gefärbt. Man erhält eine rote Färbung von guten Wasch- und Schweißechtheiten.

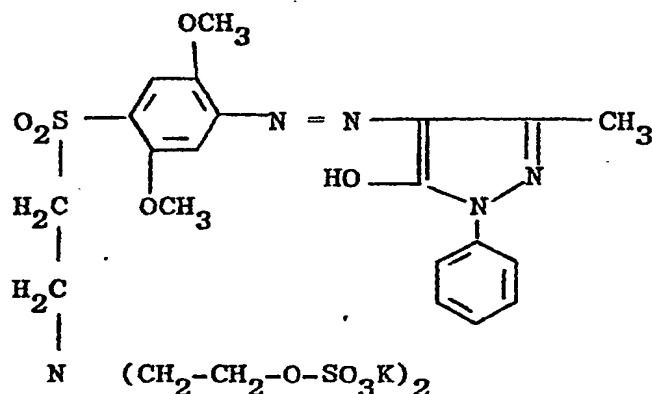
2106648

Die in den Beispielen 95 bis 100 geschilderten Färbevorgänge können auch bei niedrigeren Temperaturen als Kochtemperatur, beispielsweise bei 80° C, durchgeführt werden.

Weiterhin können die in den Beispielen 95 - 100 geschilderten Färbevorgänge auch bei einer Temperatur von 105° C durchgeführt werden.

#### Beispiel 101

Baumwollgewebe wird bei einem Abquetscheffekt von 80 % mit einer wäßrigen Flotte geklotzt, die 20 g/l des Farbstoffs der Konstitution

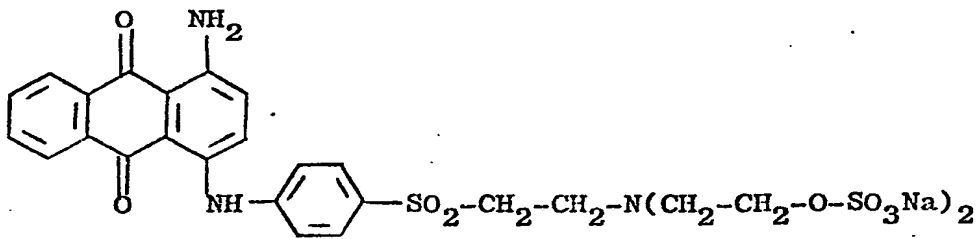


und 20 g/l kalzinierte Soda enthält. Die Ware wird bei 80° C getrocknet und 60 Sekunden bei 102 - 105° C gedämpft. Man erhält eine gelbe Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 102

Baumwoll-Polyester-Mischgewebe wird bei einem Abquetscheffekt von 80 % mit einer wäßrigen Flotte geklotzt, die 20 g/l des Farbstoffs der Konstitution

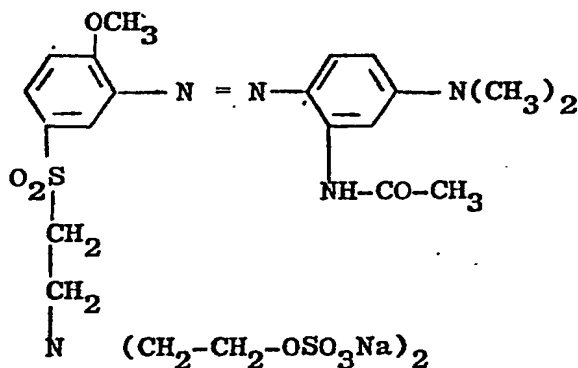
209835/1151



und 20 g/l kalzinierte Soda enthält. Die Ware wird getrocknet, bei 102 - 105° C 60 Sekunden gedämpft und anschließend 60 Sekunden bei 200° C thermosoliert. Man erhält eine blaue Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 103

100 Gewichtsteile Polyestergewebe werden 90 Minuten bei 120° C in 2000 Volumenteilen einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 1 Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution

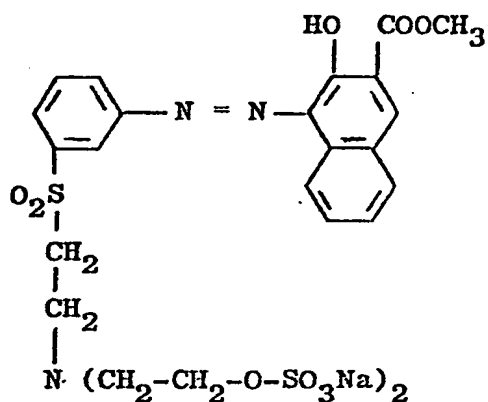


und 0,5 Gewichtsteile chloressigsäures Natrium enthält. Man erhält eine orange Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 104

100 Gewichtsteile 2 1/2-Acetatgewebe werden 60 Minuten bei 80° C in 5000 Volumenteilen einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 1 Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution

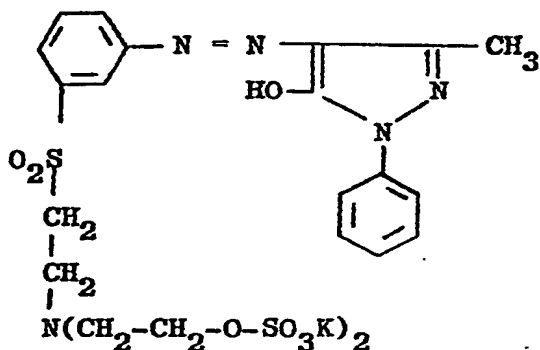
2106648



und 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweiß-  
abbauprodukten und Oleylchlorid enthält. Man erhält eine Orange-  
färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 105

100 Gewichtsteile Triacetatgewebe werden 60 Minuten bei  
Kochtemperatur in 5000 Volumenteilen einer Flotte gefärbt,  
die 1 Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution

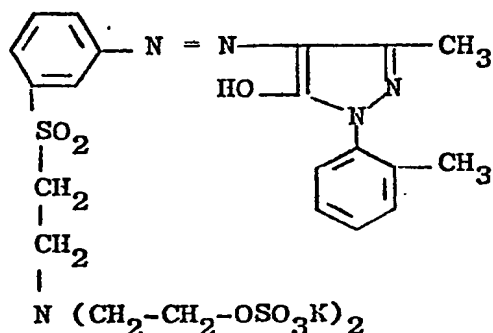


und 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweiß-  
abbauprodukten und Oleylchlorid enthält. Man erhält eine gelbe  
Färbung von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

209835/1151

Beispiel 106

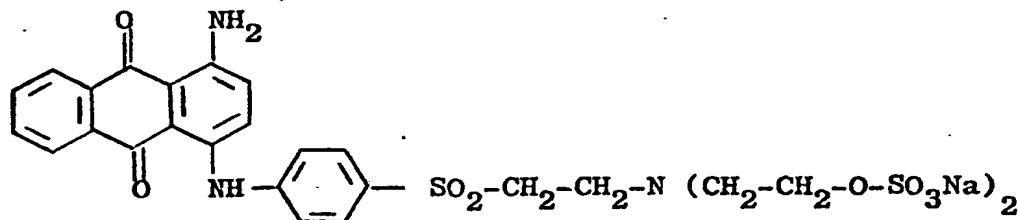
100 Gewichtsteile Wollgewebe werden in 5000 Volumenteilen einer wäßrigen Flotte behandelt, die 0,5 Gewichtsteile des Farbstoffes aus Beispiel 105 und 0,5 Gewichtsteile des Farbstoffes der Konstitution



und 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid enthält. Man erhält im Vergleich zu den Färbungen mit den Einzelfarbstoffen eine gelbe Färbung größerer Farbstärke von sehr guten Wasch- und Schweißechtheiten.

Beispiel 107

100 Gewichtsteile Wollgewebe werden bei 40° C in 5000 Volumenteilen einer wäßrigen Flotte behandelt, die 1 Gewichtsteil des Farbstoffs der Konstitution



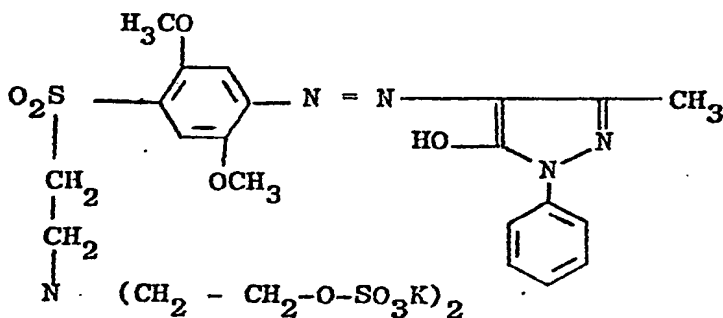


2106648

enthält, der in 10 Gewichtsteilen Dimethylsulfoxyd gelöst wird. Weiterhin enthält die Flotte 5 Gewichtsteile Mononatriumphosphat und 15 Gewichtsteile eines Kondensationsproduktes aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid. Das Färbebad wird mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt und auf Kochtemperatur erhitzt. Anschließend wird die Ware 1 Stunde kochend gefärbt. Man erhält eine blaue Färbung von guten Wasch- und Schweißechtheiten.

#### Beispiel 108

Wollgewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Kristallgummi (6%ig), 3 Gewichtsteile Kondensationsprodukt aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid, 1 Gewichtsteil Mononatriumphosphat, 2 Gewichtsteile Essigsäure (30 %ig), 20 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffes der Konstitution



gelöst in 200 Gewichtsteilen Dimethylsulfoxyd, und 354 Gewichtsteile Ausgleich enthält.

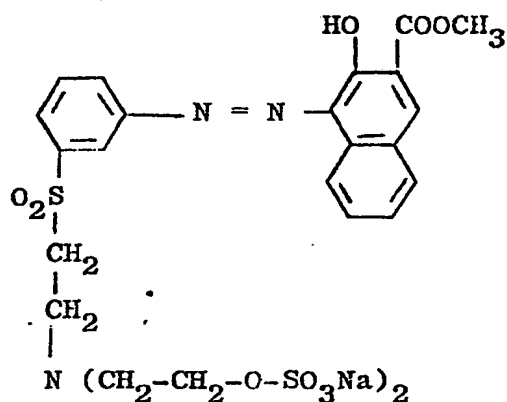
Der Druck wird getrocknet und 30 Minuten bei 0,5 Atü gedämpft. Man erhält ein klares rotstichiges Gelb, das sehr gute Echtheitseigenschaften hat.

#### Beispiel 109

Gechlortes Wollgewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Kristallgummi (6%ig), 4 Gewichtsteile Essigsäure (30%ig), 8 Gewichtsteile Natriumacetat, 150 Gewichtsteile Harnstoff, 20 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution

209835/1151

2106648

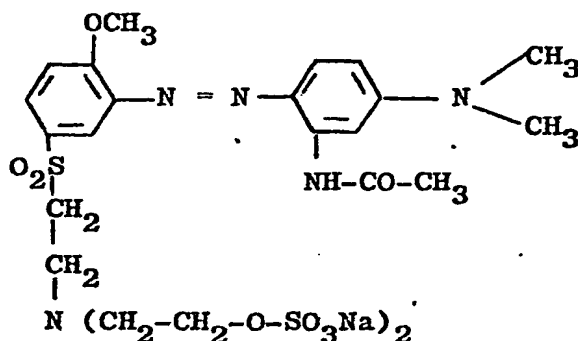


und 398 Gewichtsteile Ausgleich enthält.

Der Druck wird getrocknet und 30 Minuten bei 0,5 Atü gedämpft. Man erhält einen rotstichigen Orangedruck von sehr guten Echtheitseigenschaften.

#### Beispiel 110

Seidengewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Johannesbrotkernmehl-Derivat-Verdickung (5%ig) 3 Gewichtsteile Kondensationsprodukt aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid, 1 Gewichtsteil Mononatriumphosphat, 2 Gewichtsteile Essigsäure 30%ig, 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution

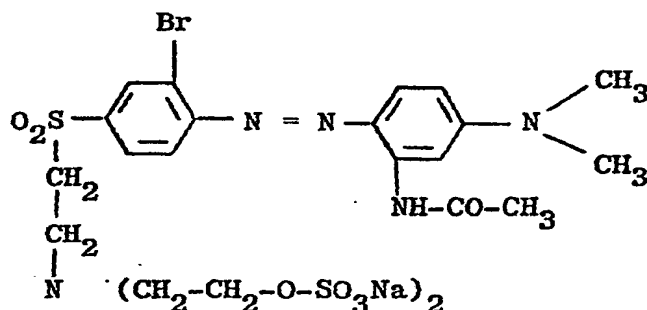


209835/1151

und 564 Gewichtsteile Ausgleich enthält. Der Druck wird getrocknet und 20 Minuten bei 102 - 103° C gedämpft. Man erhält einen Orangedruck von sehr guten Echtheitseigenschaften.

### Beispiel 111

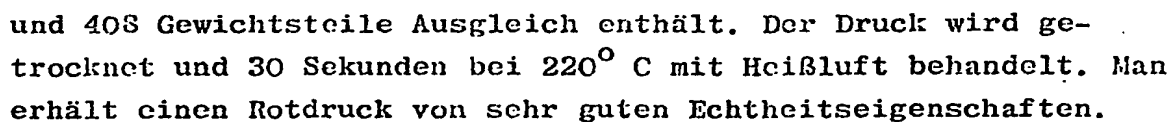
Polyamidgewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Kristallgummi (6%ig), 3 Gewichtsteile Kondensationsprodukt aus Eiweißabbauprodukten und Oléylchlorid, 1 Gewichtsteil Mononatriumphosphat, 2 Gewichtsteile Essigsäure (30 %ig), 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution



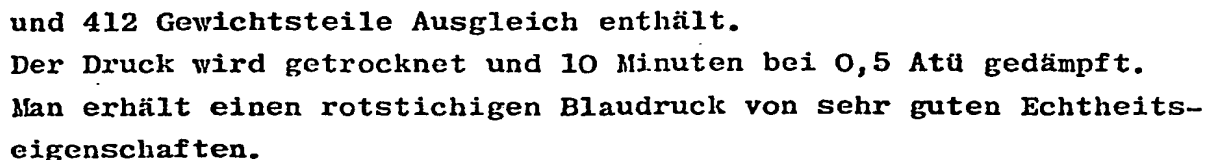
und 564 Gewichtsteile Ausgleich enthält. Der Druck wird getrocknet und 30 Minuten bei 0,5 Atü gedämpft. Man erhält einen Rotdruck von sehr guten Echtheitseigenschaften.

### Beispiel 112

Triacetatgewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Kristallgummi (6%ig) 4 Gewichtsteile Essigsäure (30 %ig), 8 Gewichtsteile Natriumacetat, 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 150 Gewichtsteile Harnstoff, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution

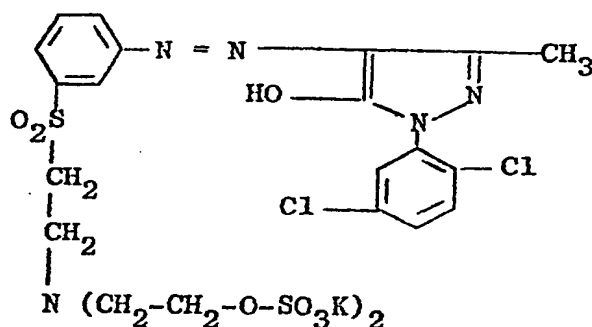


2 1/2-Acetatzgewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Kristallgummi (6%ig), 4 Gewichtsteile Essigsäure (30%ig), 4 Gewichtsteile Natriumacetat, 150 Gewichtsteile Harnstoff, 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution



Beispiel 114

Polyestergewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Kristallgummi (6 %ig), 3 Gewichtsteile Kondensationsprodukt aus Eiweißabbauprodukten und Oleylchlorid, 1 Gewichtsteil Mononatriumphosphat, 2 Gewichtsteile Essigsäure (30%ig), 10 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution

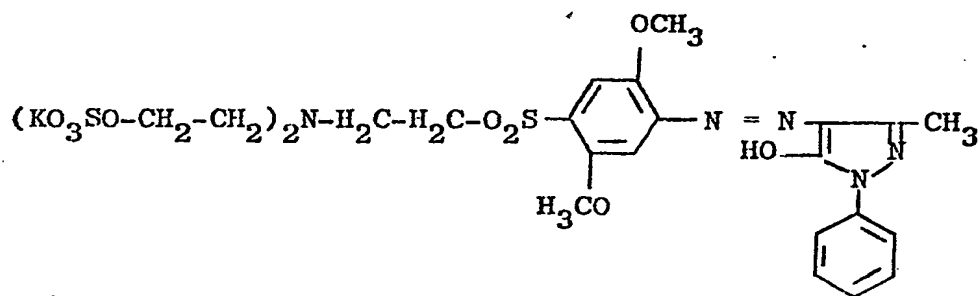


und 564 Gewichtsteile Ausgleich enthält.

Die Drucke werden getrocknet und 45 Sekunden bei  $200^\circ\text{C}$  mit Heißluft behandelt. Man erhält ein grünstichiges Gelb, das sehr gute Echtheitseigenschaften hat. Der gleiche Farbton, die gleiche Farbtiefe und die gleichen Echtheitseigenschaften werden erhalten, wenn man die getrockneten Drucke 30 Minuten bei 0,5 Atü dämpft.

Beispiel 115

Mercerisiertes Baumwollgewebe wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in 1000 Gewichtsteilen 400 Gewichtsteile Natriumalginat (4 %ig), 20 Gewichtsteile kalcinierte Soda, 20 Gewichtsteile m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 20 Gewichtsteile des Farbstoffs der Konstitution

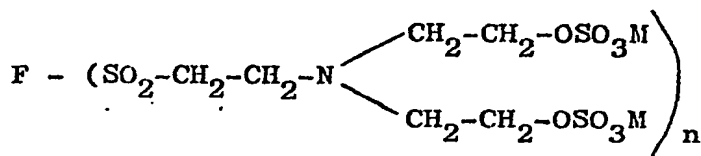


und 540 Gewichtsteile Ausgleich enthält.

Die Drucke werden getrocknet und 60 Sekunden bei 102 - 103° C gedämpft. Man erhält einen rotstichigen Gelbdruck von sehr guten Echtheitseigenschaften.

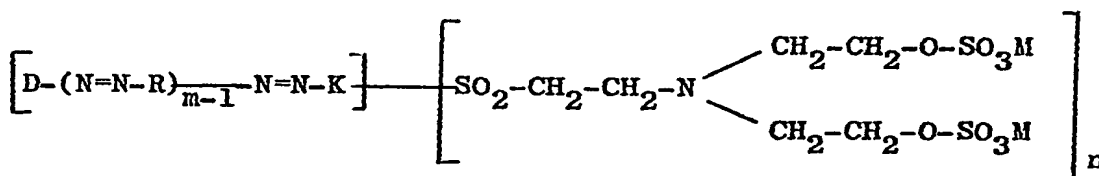
P A T E N T A N S P R Ü C H E

1) Wasserlösliche Azo- und Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel

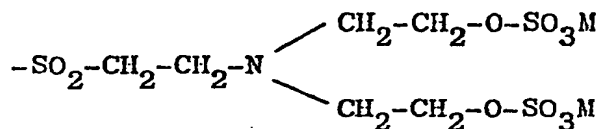


in welcher F den Rest eines Azo- oder Anthrachinonfarbstoffes bedeutet, der frei von  $-SO_3M$ - und  $-COOM$ -Gruppen ist - M bedeutet hierin ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe -, und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

2) Mono- oder Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel



in welcher D den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der heterocyclischen Reihe, K den Rest einer Azokomponente aus der Reihe der Phenole, Naphthole, primären, sekundären oder tertiären Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der enolisierbaren Verbindungen der aliphatischen Reihe, R eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe, M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe, m 1 oder 2 und n 1 oder 2 bedeuten, wobei die Komponenten D, K und R frei von  $-COOM$ - und  $-SO_3M$ -Gruppen sind und die Seitenkette der Formel

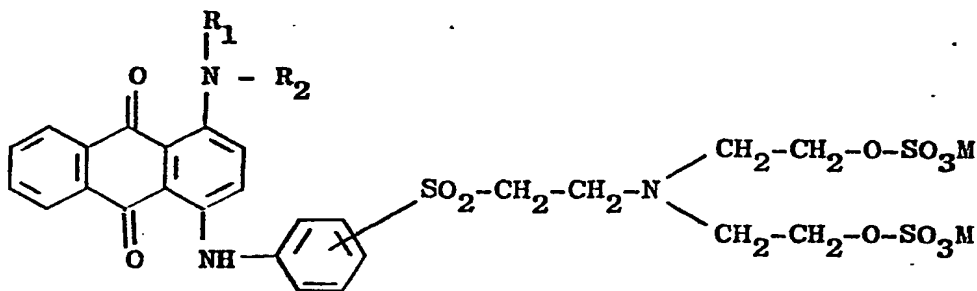


in der Diazokomponente oder in der Azokomponente oder - falls in der obengenannten Formel  $n = 2$  ist - in beiden Komponenten enthalten ist. .

3) Mono- oder Disazofarbstoffe gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der in Anspruch 2 genannten allgemeinen Formel D als Rest einer von  $\text{-SO}_3\text{M-}$  oder  $\text{-COOM-}$  Gruppen freien Diazokomponente der heterocyclischen Reihe einen Benzthiazolrest darstellt.

4) Mono- oder Disazofarbstoffe gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass D eine 2-Benzthiazolyl- oder 2-Isobenzthiazolylgruppe bedeutet, die durch nicht wasserlöslichmachende Gruppen substituiert sein können, und K Acetessigsäurephenylamid, das im Phenylrest durch Alkyl- und / oder Alkoxygruppen und / oder Halogenatome substituiert sein kann, oder 1-Phenyl-3-(niederes) alkyl-5-pyrazolon oder 1-Phenyl-3-carb(niederes) alkoxy-pyrazolon, die im 1-Phenylrest durch niedere Alkyl- und / oder Hydroxylgruppen und / oder Halogenatome substituiert sein können, darstellt.

5) Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel

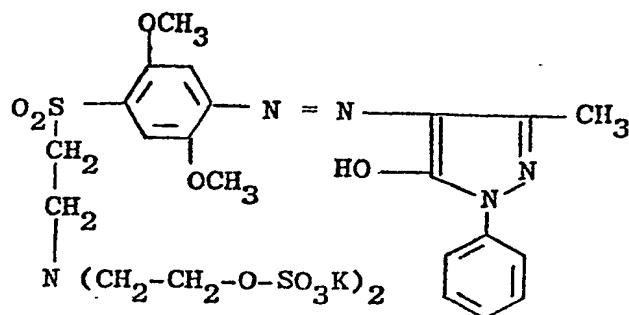


in welcher  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoffatome oder niedere Alkylgruppen darstellen, und M die vorstehend genannte Bedeutung hat.

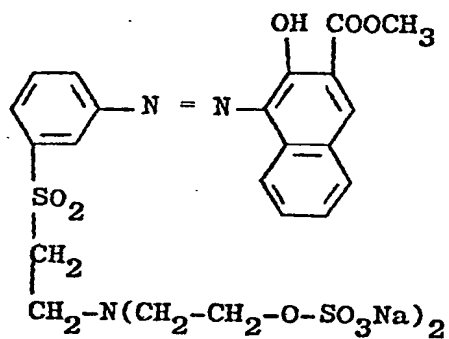


2106648

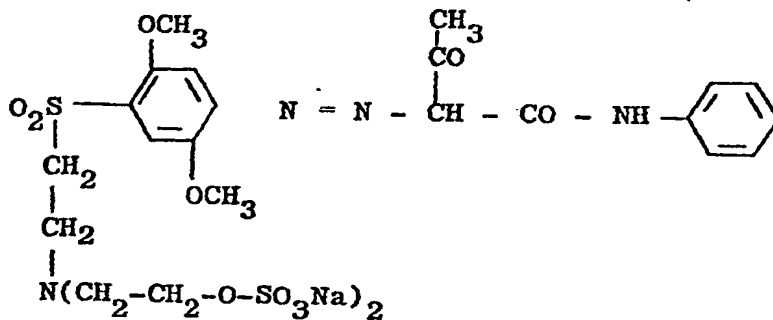
6) Farbstoff der Formel



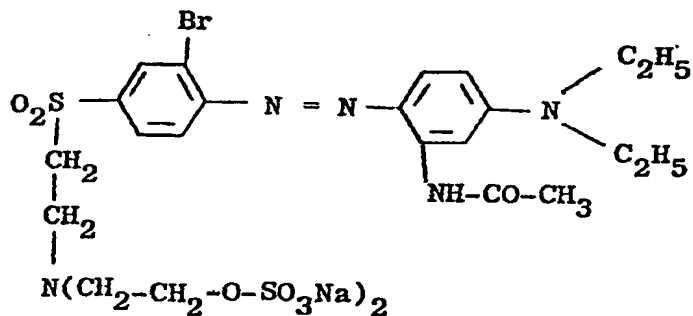
7) Farbstoff der Formel



8) Farbstoff der Formel

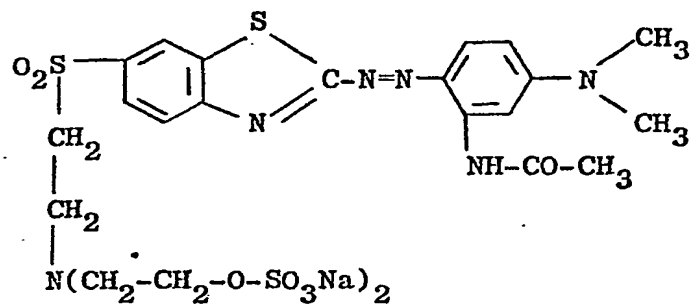


9) Farbstoff der Formel

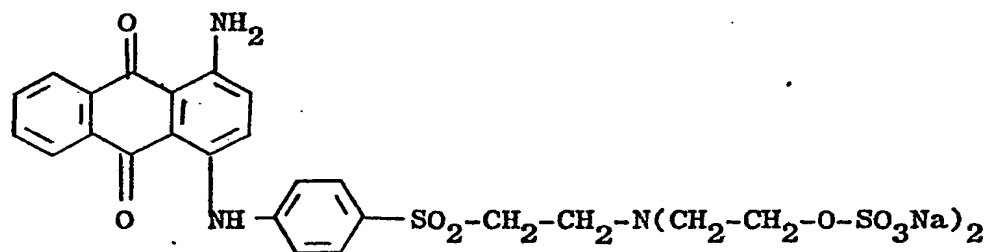


209835/1151

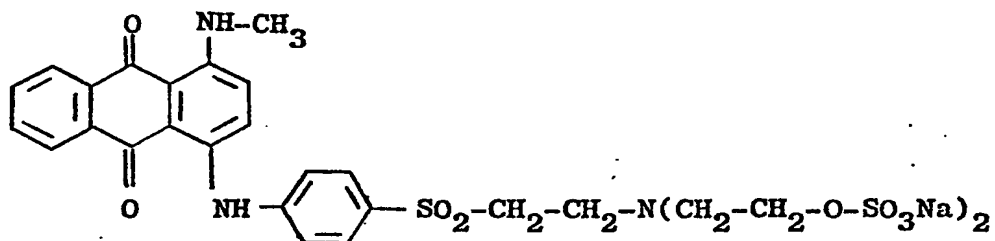
10) Farbstoff der Formel



11) Farbstoff der Formel

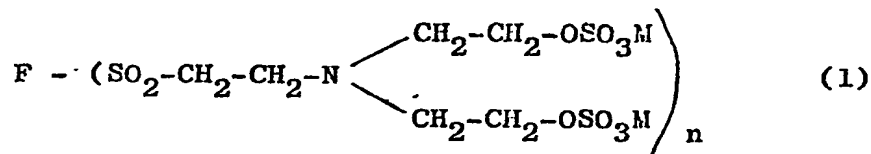


12) Farbstoff der Formel



2106648

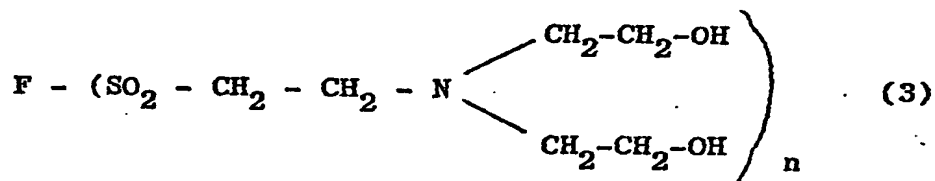
13) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azo- und Anthrachinonfarbstoffen der allgemeinen Formel (1)



in welcher F den Rest eines Azo- oder Anthrachinonfarbstoffes bedeutet, der frei von  $-SO_3^M$ - und  $-COOM$ -Gruppen ist - M bedeutet hierin ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-,  $1/2$  Magnesium- oder  $1/2$  Calciumatom oder die Ammoniumgruppe -, und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der allgemeinen Formel (2)



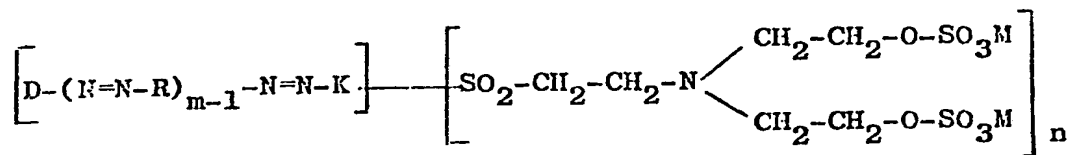
in welcher F und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben, durch Anlagerung von Diäthanolamin in die entsprechenden  $\beta', \beta'$ -Dihydroxyäthyl- $\beta$ -aminoäthyl-sulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (3)



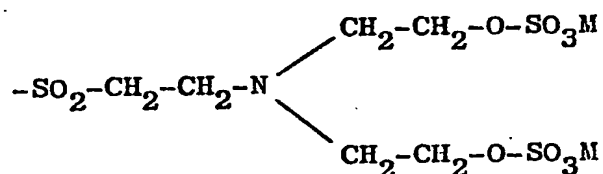
überführt und diese anschließend in die entsprechenden Bis-schwefelsäureester der vorstehend genannten allgemeinen Formel (1) umwandelt.

209835/1151

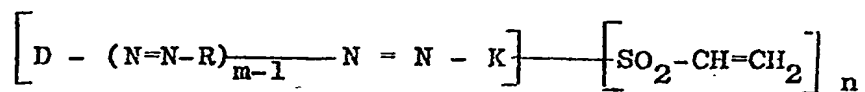
14) Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel



in welcher D den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der heterocyclischen Reihe, K den Rest einer Azokomponente aus der Reihe der Phenole, Naphthole, primären, sekundären oder tertiären Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der enolisierbaren Verbindungen der aliphatischen Reihe, R eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe, M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe, m 1 oder 2 und n 1 oder 2 bedeuten, wobei die Komponenten D, K und R frei von -COOM- und -SO<sub>3</sub>M-Gruppen sind und die Seitenkette der Formel

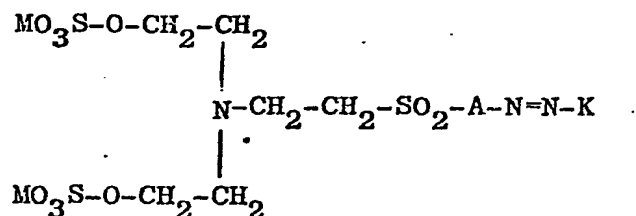


an D oder K oder - falls in der genannten Formel n = 2 ist - gleichzeitig an D und K gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der allgemeinen Formel

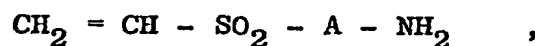


in welcher D, R, K, m und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben, durch Anlagerung von Diäthanolamin in die entsprechenden  $\beta', \beta'$ -Dihydroxyäthyl- $\beta$ -aminoäthyl-sulfonylverbindungen überführt und diese anschließend in die entsprechenden Bisschwefelsäureester umwandelt.

15) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen der allgemeinen Formel



in welcher A einen gegebenenfalls durch nichtwasserlöslichmachende Gruppen substituierten aromatischen Rest der Benzol-, Naphthalin- oder der heterocyclischen Reihe, K den Rest einer Azokomponente aus der Reihe der Phenole, Naphthole, primären, sekundären oder tertiären Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der enolisierbaren Verbindungen der aliphatischen Reihe, und M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man an 1 Mol diazotierbares aromatisches Amin der Formel

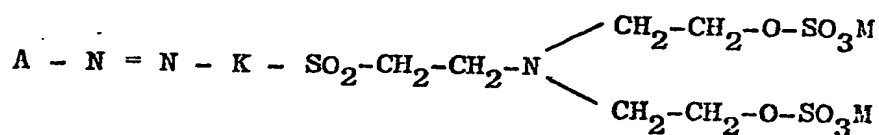


in welcher A die vorstehend genannte Bedeutung hat, 1 Mol Diäthanolamin anlagert, die erhaltene Verbindung in den entsprechenden Bisschwefelsäureester umwandelt, anschließend diazotiert und mit einer Azokomponente der allgemeinen Formel

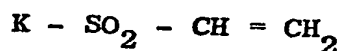


worin K die vorstehend genannte Bedeutung hat, kuppelt.

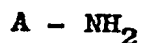
16) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen der allgemeinen Formel



in welcher A einen gegebenenfalls durch nichtwasserlöslichmachende Gruppen substituierten aromatischen Rest der Benzol-, Naphthalin- oder der heterocyclischen Reihe, K den Rest einer Azokomponente aus der Reihe der Phenole, Naphthole, primären, sekundären oder tertiären Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der enolisierbaren Verbindungen der aliphatischen Reihe, und M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man an eine Azokomponente der Formel

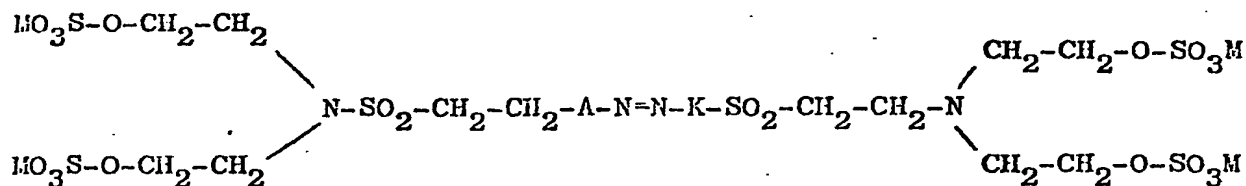


in welcher K die vorstehend genannte Bedeutung hat, 1 Mol Diäthanolamin anlagert, die erhaltene Verbindung in den entsprechenden Bisschwefelsäureester umwandelt und mit einem diazotierten aromatischen Amin der Formel

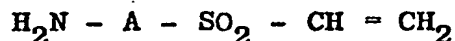


worin A die vorstehend genannte Bedeutung hat, vereinigt.

17) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen der allgemeinen Formel

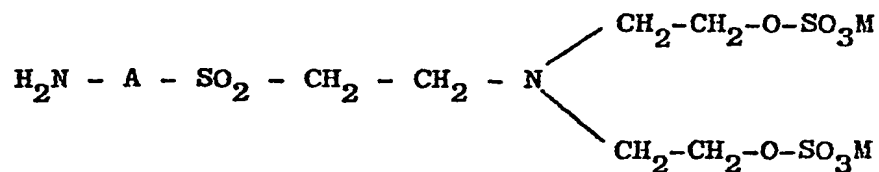


in welcher A einen gegebenenfalls durch nichtwasserlöslich-machende Gruppen substituierten aromatischen Rest der Benzol-, Naphthalin- oder der heterocyclischen Reihe, K den Rest einer Azokomponente aus der Reihe der Phenole, Naphthole, primären, sekundären oder tertiären Amine der Benzol- oder Naphthalinreihe oder der enolisierbaren Verbindungen der aliphatischen Reihe, und M ein Wasserstoff-, Natrium-, Kalium-, 1/2 Magnesium- oder 1/2 Calciumatom oder die Ammoniumgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man an ein primäres Amin der Formel

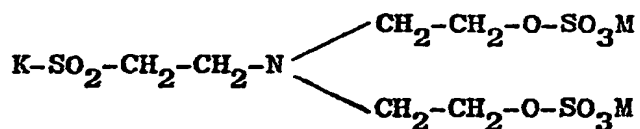


in welcher A die vorstehend genannte Bedeutung hat, 1 Mol Di-äthanolamin anlagert, das erhaltene primäre Amin in den entsprechenden Bisschwefelsäureester umwandelt und anschließend das primäre Amin der Formel





diazotiert und mit einer Azokomponente der Formel



in welcher K die vorstehend genannte Bedeutung hat und die ihrerseits durch Anlagerung von 1 Mol Äthanolamin an die Verbindung der Formel  $\text{K} - \text{SO}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  und Überführung in den Bisschwefelsäureester hergestellt worden war, kuppelt.

18) Abänderung der Verfahren nach Ansprüchen 13, 14, 15, 16 und 17 dadurch gekennzeichnet, dass man anstelle der aufeinanderfolgenden Anlagerung von Diäthanolamin und Veresterung zum Bisschwefelsäureester den Diäthanolaminbisschwefelsäureester unmittelbar anlagert.

19) Verwendung der in Ansprüchen 1 bis 12 genannten Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien aus Cellulose-2 1/2-acetat, Celluloseetriacetat, Polyamiden, Polyurethanen, Polyestern, Cellulose, Wolle oder Seide.

20) Die mit den in Ansprüchen 1 bis 12 genannten Farbstoffen gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien aus Cellulose-2 1/2-acetat, Celluloseetriacetat, Polyamiden, Polyurethanen, Polyestern, Cellulose, Wolle oder Seide.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**